

unde pentru matricea inversă $\beta_{ik}^{-1}\beta_{ik} = 1$, iar din expresia pentru o singură variabilă $\overline{x^2} = \frac{1}{\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x) dx$ rezultă sensul fizic al lui β .

1.14. Gazul semiperfect și gazul real

În afară de modelul gazului perfect (vezi paragraful 1.3) și modelul gazului ideal, în fizică și tehnică se mai folosesc modelele *gazului semiperfect*. Prin definiție, un gaz semiperfect este un caz particular al gazului ideal, în care capacitățile termice C_P , C_V și indicele adiabatic γ depind numai de temperatură, dar nu și de presiune (spre deosebire de gazul ideal). În practică (în special pentru nevoile calculului numeric) capacitățile termice molare se aproximează cu polinoame în funcție de temperatură:

$$C_V = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (1.83)$$

iar pentru intervale anumite de temperatură adesea este suficientă aproximarea expresiei (1.83) cu o funcție liniară $C_V = a + bT$. Folosirea modelului gazului semiperfect în loc de cel al gazului perfect mărește de mai multe ori volumul calculelor la simulările numerice.

Cât privește *gazul real*, acesta este o expresie prin care în termodinamică se precizează explicit că modelul matematic se referă la gaze ale căror comportare nu poate fi descrisă satisfăcător de legile gazului ideal, perfect sau semiperfect. Această abatere se datorează acțiunii forțelor intermoleculare și volumului propriu al moleculelor, elemente neglijate sau presupuse neglijabile de modelul gazului ideal. Abaterea de la comportamentul gazului ideal se poate exprima cantitativ prin coeficientul denumit *factor de compresibilitate*

$$Z = \frac{PV_\mu}{RT} = 1 + \frac{B}{V_\mu} + \frac{C}{V_\mu^2} + \frac{D}{V_\mu^3} + \dots, \quad (1.84)$$

unde V_μ este volumul molar al gazului, iar coeficienții de la numărătorul relației (1.84) se numesc *coeficienți viriali* și sunt funcții de temperatură. Coeficienții viriali indică interacțiunile între diversele grupuri de molecule. Astfel, coeficientul B indică interacțiunile dintre perechile de molecule, C – dintre grupuri de trei molecule etc. Deoarece interacțiunile dintre un număr mai mare de molecule sunt rare, *ecuația virială* de mai sus este, de obicei, trunchiată după al treilea termen. Prin definiție, pentru gazul ideal $Z_i=1$.

În general, valoarea factorului de compresibilitate crește cu presiunea și scade cu temperatura: la presiune înaltă moleculele se ciocnesc mai des, iar la temperatură scăzută ele se mișcă mai încet. Aceasta face ca efectul forțelor intermoleculare să fie sesizabil. De exemplu, clorura de metil (CH_3Cl , clorometan), care are o moleculă polară, având, ca urmare, forțe intermoleculare semnificative, are la presiunea de 10 atm și temperatura de 100 °C un factor de compresibilitate determinat experimental de $Z=0.9152$. Pentru aer, care are molecule mici și nepolare, factorul de compresibilitate în condiții asemănătoare este $Z=1.0025 \approx Z_i$. Astfel, modelele teoretice (ecuațiile de stare) ale gazelor reale iau în considerare, de la caz la caz: fenomenele de compresibilitate, variația capacităților termice masice cu parametrii sistemului termodinamic, forțele van der Waals, transformările termodinamice în condiții de nonechilibru termodinamic, aspecte ale disocierii moleculare și ale echilibrului reacțiilor chimice etc. Una dintre principalele aplicații este determinarea exactă a cantităților de gaz natural livrate, unde este obligatoriu să fie luat în considerare factorul de compresibilitate, iar metodele oficiale de calcul ale factorului de compresibilitate al gazului natural pe baza ecuației viriale trunchiate sunt standardizate.

1.15. Termodinamica proceselor ireversibile

Apariția, în jurul anilor 50 ai secolului trecut, a termodinamicii de nonechilibru (sau a proceselor ireversibile) reprezintă un pas crucial în dezvoltarea termodinamicii, aceasta devenind teoria fenomenologică macroscopică a evoluției sistemelor complexe, a dezvoltării structurilor coerente spațio-temporale și, în